

1/9/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010122337

WPI Acc No: 1995-023588/199504

XRAM Acc No: C95-010906

XRPX Acc No: N95-018312

**Powder metallurgical method of producing ceramic and/or metallic parts -  
involving the use of a softening agent.**

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU )

Inventor: BODEN G; KLEBER S; SCHOBEN R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4318974	A1	19941215	DE 4318974	A	19930608	199504 B
DE 4318974	C2	19950427	DE 4318974	A	19930608	199521

Priority Applications (No Type Date): DE 4318974 A 19930608

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4318974	A1	G	3	C04B-035/00	
DE 4318974	C2		4	C04B-035/00	

Abstract (Basic): DE 4318974 A

Method of producing shaped parts made of ceramic and/or metallic material with a metal/organic compound as binding agent in which a softening agent is added before and/or during homogenisation of the starting material.

USE - Producing semi-products and components made of oxide and non-oxide ceramics, cermets and metals.

ADVANTAGE - The softening agent enables a higher strength with a low dispersion of strength to be obtained.

Dwg.0/0

Title Terms: POWDER; METALLURGICAL; METHOD; PRODUCE; CERAMIC; METALLIC;  
PART; SOFTEN; AGENT

Derwent Class: E14; E17; L02; M22; P64

International Patent Class (Additional): B28B-001/00; B28C-003/00;  
C04B-035/58

File Segment: CPI; EngPI



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 18 974 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 04 B 35/00**  
B 28 B 1/00  
B 28 C 3/00  
// C 04B 35/58

⑳ Aktenzeichen: P 43 18 974.1  
㉔ Anmeldetag: 8. 6. 93  
㉕ Offenlegungstag: 15. 12. 94

DE 43 18 974 A 1

㉚ Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 80636 München, DE  
  
㉛ Vertreter:  
Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01189  
Dresden

㉜ Erfinder:  
Kleber, Siegmар, Dr., O-8211 Pesterwitz, DE; Boden,  
Gottfried, Dr., O-8017 Dresden, DE; Schober, Reiner,  
Dr., O-8020 Dresden, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Keramik und der pulvermetallurgischen Industrie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wie es z. B. bei der Herstellung von Halbzeugen und Bauteilen aus oxidischer und nichtoxidischer Keramik, Cermets und Metallen angewandt werden kann.  
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zu schaffen, bei dessen Anwendung die Formkörper nach der Sinterung eine höhere Festigkeit und eine geringere Streuung der Festigkeit aufweisen.  
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der Herstellung von Formkörpern, die keramische und/oder metallische Materialien und metallorganische Verbindungen als Bindemittel enthalten, vor und/oder während der Homogenisierung der Ausgangsstoffe ein Weichmacher zugegeben wird.

DE 43 18 974 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 94 408 050/44

6/34

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Keramik und der pulvermetallurgischen Industrie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wie es z. B. bei der Herstellung von Halbzeugen und Bauteilen aus oxidischer und nichtoxidischer Keramik, Cermets und Metallen angewandt werden kann.

Bei der Herstellung von keramischen Formkörpern werden Pulver und Bindemittel vermischt, zu einem Granulat, Schlicker oder bildsamer Masse aufbereitet und mittels Kaltpressen, Warmpressen, isostatischem Pressen, Strangpressen, Fließpressen, Schlickergießen, Walzen, Tiefziehen oder Drücken in die gewünschte Werkstückform gebracht. Das Bindemittel hat die Aufgabe, ein plastisches Verhalten des Pulveraufwerkes bzw. der Formmasse und die Bindung zwischen den Pulverteilchen im grünen Formkörper zu gewährleisten.

Da das Bindemittel in der Regel ein temporärer Versatzbestandteil ist, wird es in einer nachfolgenden Behandlung aus dem Formkörper entfernt. Im wesentlichen werden Bindemittel angewendet, die aus kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen organischen Substanzen bestehen. Sie sollen dem Versatz die für die grüne Formgebung notwendigen komplexen Eigenschaften verleihen.

Im Falle eines Granulats ist es beispielsweise erforderlich, daß die Granalien beim Formgeben durch Matrizenpressen unter der Wirkung des Preßdruckes zerfallen. Widerstehen sie der Preßbeanspruchung, wie es bei zu harten Granulaten vorkommt, so verbleiben im Preßling die Grenzen von Granalien. Im allgemeinen können diese beim Sintern nicht vollständig eliminiert werden und bilden jene Größtdefekte, die eine Erniedrigung der Festigkeit und Reißzähigkeit verursachen. Gravierender kann jedoch sein, daß die Festigkeit von Formkörper zu Formkörper stark unterschiedlich ist. Große Streuungen in der Festigkeit ergeben einen kleinen Weibullmodul und damit ein unzuverlässiges Einsatzverhalten der Bauteile. Ein kleiner Weibullmodul ist gefügemäßig dadurch bedingt, daß die Größe des bruchauslösenden Defekts von Werkstück zu Werkstück stark schwankt. Im dargestellten Fall sind die bruchauslösenden Defekte sogenannte Intergranalienporen, auch als Interagglomeratporen bezeichnet.

Da die bruchauslösenden Fehler im allgemeinen mit verschiedenen Defektpopulationen verknüpft sind und vielfältige Einflüsse mitwirken, können die Eigenschaften der Bindemittel nicht näher fixiert werden. Der Forderung nach Defektarmut und Homogenität der Grünkörper werden die Bindemittel in graduell unterschiedlichem Maße gerecht.

Spezifische Anforderungen an die Bindemittel, die durch das Materialsystem und das Formgebungsverfahren bestimmt werden, begründen eine fast unübersehbare Zahl an Rezepturen.

Unter dem Aspekt des universellen Einsatzes bei der Herstellung auch kompliziert gestalteter Bauteile aus Siliciumnitrid ist in der DE-PS 26 50 083 die Verwendung von Siliconharz vorgeschlagen worden. Darin sind eine Reihe von Vorteilen aufgeführt: Verwendung als Formgebungshilfsmittel für sehr unterschiedliche Formgebungsverfahren bis hin zum Fügen von Einzelteilen im grünen oder gesinterten Zustand, hohe Beanspruchbarkeit des Grünkörpers, einschließlich der spanabhebenden Bearbeitung, werkstoffkompatibler Rückstand, so daß die Gefahr der Defektenstehung und Defektvergrößerung infolge Gasfreisetzung im Prozeß des Austreibens des Bindemittels aus dem grünen Formkörper vermindert wird.

Solche vorteilhaften Eigenschaften haben auch zum Polysiloxan verwandte Polymere, wie Polysilazan und Polycarbosilan, wobei das Polymer nach Art des gewünschten festen Rückstandes ausgewählt werden muß. Darauf beruhen solche Anwendungen wie das Versiegeln, Überziehen, Fügen und Verstärken von Keramiken.

In diesem Zusammenhang ist auch die Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe durch füllergesteuerte Reaktionspyrolyse von Polymerprecursoren (Holtz u. a. "Verstärkung keramischer Werkstoffe", DGM Informationsgesellschaft-Verlag 1992, S. 275 ff.) einzuordnen. Nach der Formgebung eines Polymer-Füllergemisches wird der erhaltene Grünling durch eine Reaktionspyrolyse in einen monolithischen keramischen Formkörper überführt. Auch in diesem Falle sind die komplexen Eigenschaften des Polymers — Siloxan, Silazan, Carbosilan — für das Formgebungs- und Pyrolyseverhalten und die Eigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Der Nachteil der bekannten Lösungen besteht darin, daß immer noch zu viele Defekte im Formkörper vorliegen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern anzugeben, die nach der Sinterung eine höhere Festigkeit und eine geringere Streuung der Festigkeit aufweisen.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch das in den Ansprüchen angegebene Verfahren gelöst.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Formkörper hergestellt, die keramische und/oder metallische Materialien und metallorganische Verbindungen als Bindemittel enthalten.

Zu diesen Ausgangsstoffen wird erfindungsgemäß vor und/oder während der Homogenisierung ein Weichmacher zugegeben. Dieser Weichmacher wird vorteilhafterweise im Gemisch mit dem Bindemittel eingesetzt.

Als Weichmacher werden vorteilhafterweise ein Ester der Phthalsäure, Triacetin oder Campher eingesetzt.

Besonders vorteilhaft ist es, als Ester der Phthalsäure Phthalsäure-di-n-butylester einzusetzen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der Weichmacher in 1—50 Masse-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt wird.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn aus den Ausgangsstoffen und dem Weichmacher ein Granulat hergestellt wird, welches in bekannter Art und Weise zu einem Formkörper weiterverarbeitet wird.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist, daß der Einsatz eines Weichmachers bei der Herstellung von Formkörpern die Starrheit des Bindemittelgerüsts abbaut, wobei das Bindemittel erweicht, und so gemeinsam mit dem Bindemittel gleichzeitig für hohe Bindemittelplastizität, Formgebungsstabilität und damit, sowohl nach dem Aushärten im grünen Zustand als auch nach dem Sintern, für hohe Festigkeit und einen hohen Weibullmodul sorgt.

Im Vergleich mit anderen Bindemitteln und Formgebungshilfsstoffen sind mit der Stoffgruppe der metallorganischen und insbesondere der siliciumorganischen Verbindungen solche vorteilhaften technologischen Verarbei-

tungseigenschaften verbunden, wie gute Fließ- und Flutfähigkeit der Granulate, Lagerfähigkeit des Granulates über Jahre bei unverändertem Preßverhalten, niedriger Verschleiß der Formgebungswerkzeuge bei hoher Arbeitsgeschwindigkeit, unproblematische Handhabbarkeit der grünen Formkörper infolge hoher Grünlingsstabilität, insbesondere nach dem Aushärten, die ausreichend für die spanabhebende Bearbeitung von Formkörpern ist, werkstoffkompatibler Rückstand und daran gebundene verminderte Gasfreisetzung beim technologischen Schritt der Bindemittelentfernung durch Pyrolyse bzw. beim Sintern. 5

Für den Fall, daß Granulat zur Herstellung der Formkörper eingesetzt wird, ist besonders vorteilhaft, daß die Granalien bei der Formgebung zerfallen und damit im Formkörper keine Granalienstruktur mehr vorhanden ist. Nachfolgend ist die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Für die Herstellung von reaktionsgebundenem Siliciumnitrid (RBSN) dient ein Siliciumpulver mit einer mittleren Teilchengröße von  $7,1 \mu\text{m}$  und einer spezifischen Oberfläche von  $3,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Als Bindemittel kommt ein festes niedermolekulares Polymethylphenylsiloxan mit der Bezeichnung NH 2200 (Chemiewerk Nünchritz GmbH, Nünchritz, Deutschland) und als Weichmacher Phthalsäure-di-n-butylester zum Einsatz. 10

Die Ansätze mit und ohne Weichmacher sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich: 15

	Ansatz 1 in kg	Ansatz 2 in kg	
-----			
Siliciumpulver	50,0	50,0	20
Polymethylphenylsiloxan (Siliconharz)	5,7	5,7	25
Phthalsäure-di-n-butylester	0	1,1	
Ethanol	54,6	53,5	30

Die in einer Ringspaltmühle dispergierten Ansätze werden anschließend in einem Sprühgranulator getrocknet.

Die den Ansätzen 1 und 2 entsprechenden Granulate werden bei 40 MPa und einer Preßgeschwindigkeit von  $10 \text{ mms}^{-1}$  zu Stäben der Abmessungen  $5 \times 6 \times 50 \text{ mm}^3$  gepreßt und zwecks besserer Handhabbarkeit im grünen Zustand bei  $200^\circ\text{C}$  2 h an Luft getempert, wobei eine Aushärtung des Siliconharzes erfolgt. Bei der Nitridierung werden die Temperatur und der Stickstoffgehalt im Gasgemisch Stickstoff/Wasserstoff bis auf  $1540^\circ\text{C}$  und 90% Stickstoff erhöht. Die Prozeßdauer beträgt insgesamt 58 h. Nachfolgende Tabelle enthält eine Übersicht über die Eigenschaften im grünen und nitridierten Zustand: 40

	Proben aus		
	Ansatz 1	Ansatz 2	
-----			
Relative Gründichte in %	73	72	50
Relative Nitridierdichte in %	83	82	
Biegebruchfestigkeit in MPa	247	307	55
Weibullmodul	10	23	

Bei vergleichbarer Dichte sowohl im grünen als auch im nitridierten Zustand haben die unter Verwendung von Weichmacher hergestellten Siliciumnitridstäbe wesentlich bessere mechanische Eigenschaften. Neben der Steigerung der Festigkeit ist die Erhöhung der Zuverlässigkeit, angezeigt durch den Weibullmodul, von grundlegender Bedeutung für den Einsatz von Keramiken unter mechanischer Beanspruchung. 60

Durch das Hinzufügen von Weichmacher werden die durch das verwendete Bindemittel Polymethylphenylsiloxan begründeten vorteilhaften technologischen Verarbeitungseigenschaften, wie Fließ- und Flutfähigkeit des Granulats, Lagerfähigkeit des Granulats über Jahre bei unverändertem Preßverhalten, Festigkeit und Bearbeitbarkeit im grünen Zustand sowie merkliche Sinterschwindung nicht nachteilig beeinflusst. 65

# DE 43 18 974 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, die keramische und/oder metallische Materialien und metallorganische Verbindungen als Bindemittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder während der Homogenisierung der Ausgangsstoffe ein Weichmacher zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher im Gemisch mit dem Bindemittel eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein Ester der Phthalsäure, Triacetin oder Campher eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Ester der Phthalsäure Phthalsäure-di-n-butylester eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher in 1—50 Masse-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Ausgangsstoffen und dem Weichmacher ein Granulat hergestellt wird, das in bekannter Art und Weise zu einem Formkörper weiterverarbeitet wird.